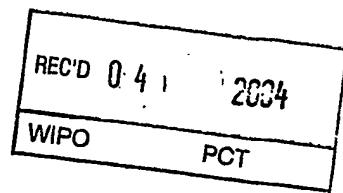


14.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

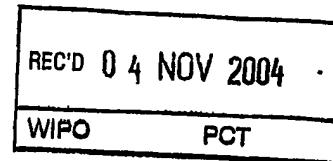
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年10月15日

出願番号 Application Number: 特願2003-355032

[ST. 10/C]: [JP2003-355032]

出願人 Applicant(s): 東京応化工業株式会社

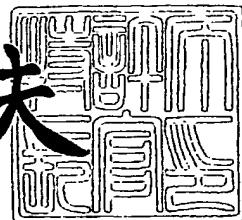


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 T01-03007
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 27/00
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 田中 幸彦
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 朝日 伸吉
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 勝又 直也
【特許出願人】
【識別番号】 000220239
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社
【代表者】 内田 春彦
【代理人】
【識別番号】 100098800
【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷川 洋子
【電話番号】 03-3669-0511
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 056410
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

(a) ベンジル(メタ)アクリレートを構成単位として含む共重合体を主成分として含むバインダーポリマーと、(b) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、(c) ヘキサアリールビスイミダゾール系化合物を主成分とする光重合開始剤とを含有する、感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

(b) 成分がビスフェノール骨格を有する化合物、グリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、および多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物またはその低級アルコキシ化物の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

(b) 成分が2,2-ビス[4-[(メタ)アクリロキシポリエトキシ]フェニル]プロパン、トリグリセロールジ(メタ)アクリレート、およびエトキシ化ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートの中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

さらに(d)光発色剤を含有する、請求項1~3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

(d) 成分がトリフェニルメタン系光発色剤である、請求項4記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項1~5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を支持フィルム上に塗布、乾燥して感光性樹脂層を形成した後、該層上に保護フィルムを積層してなる、感光性ドライフィルム。

【請求項 7】

支持フィルムが、表面粗度(Ra)が10nm以下であり、表面抵抗率が $10^{12}\Omega$ 以下である、請求項6記載の感光性ドライフィルム。

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性樹脂組成物およびこれを用いた感光性ドライフィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は感光性樹脂組成物、およびこれを用いた感光性ドライフィルムに関する。本発明はプリント基板やプラスチックパッケージ等の半導体素子の製造に好適に適用される。

【背景技術】

【0002】

プリント基板やプラスチックパッケージ等の半導体素子の製造に用いられる金属配線基板等の作製において、感光性ドライフィルムを用いてパターン形成を行う方法が知られている。

【0003】

感光性ドライフィルムは、図1に示すように、支持フィルム2、感光性樹脂層3、および保護フィルム4が順次積層された構造をなし、一体化されて形成されている。

【0004】

そして使用時、保護フィルム4を剥がしながら、感光性樹脂層3側を基板（図示せず）にあて、該感光性ドライフィルム1を基板上に熱圧着させる。次いで支持フィルム2が積層された状態で感光性樹脂層3を選択的に露光させる。露光後、支持フィルム2を剥がし、現像を行って感光性樹脂層3の未露光部を選択的に除去し、感光性樹脂パターン（ホトレジストパターン）を形成する。

【0005】

次いで、該ホトレジストパターンをマスクとして、基板をエッチング、あるいはホトレジストパターン非形成部にめっき等の処理を行った後、ホトレジストパターンを剥離し、所望の金属配線を形成した基板を得る。

【0006】

かかる感光性ドライフィルムは、感光性樹脂層表面に保護フィルムが被着した状態で長期保存されることから、感光性ドライフィルムに用いられる感光性樹脂組成物に求められる性能としては、長期保存可能なことに加え、近年の微細加工に対応し得る微細なホトレジストパターンが形成可能なように、解像性に優れていること、被処理体への密着性に優れること、めっき耐性に優れること等が要望されている。また微細化の進む今日のプリント基板やプラスチックパッケージ等の半導体素子の製造においては、エッチングもCF₄、CHF₄、He等のガスを用いたドライエッチングが主流となり、このような過酷なドライエッチングに耐え得るエッチング耐性も求められる。

【0007】

なお感光性ドライフィルムに用いられる感光性樹脂組成物については、これまでに既に文献（特許文献1等）で示されている。

【0008】

【特許文献1】特開昭52-99810号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、特にめっき耐性およびドライエッチング耐性に優れるとともに、解像性、密着性等に優れる感光性樹脂組成物、およびこれを用いた感光性ドライフィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明は、(a) ベンジル（メタ）アクリレートを構成単位として含む共重合体を主成分として含むバインダーポリマーと、(b) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、(c) ヘキサアリールビスイミダゾール系化合物を主成分とする光重合開始剤とを含有する、感光性樹脂組

成物を提供する。

【0011】

また本発明は、(b) 成分がビスフェノール骨格を有する化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、および多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物またはその低級アルコキシ化物の中から選ばれる少なくとも1種である、上記感光性樹脂組成物を提供する。

【0012】

また本発明は、(b) 成分が2,2-ビス[4-[(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル]プロパン、トリグリセロールジ(メタ)アクリレート、およびエトキシ化ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートの中から選ばれる少なくとも1種である、上記感光性樹脂組成物を提供する。

【0013】

また本発明は、さらに(d) 光発色剤を含有する、上記感光性樹脂組成物を提供する。

【0014】

また本発明は、(d) 成分がトリフェニルメタン系光発色剤である、上記感光性樹脂組成物を提供する。

【0015】

また本発明は、上記感光性樹脂組成物を支持フィルム上に塗布、乾燥して感光性樹脂層を形成した後、該層上に保護フィルムを積層してなる、感光性ドライフィルムを提供する。

【0016】

また本発明は、支持フィルムが、表面粗度(Ra)が10nm以下であり、表面抵抗率が $10^{12}\Omega$ 以下である、上記感光性ドライフィルムを提供する。

【発明の効果】

【0017】

本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、めっき耐性およびドライエッティング耐性に優れるとともに、解像性、密着性に優れる感光性ドライフィルムが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の感光性樹脂組成物の(a) 成分としてのバインダーポリマーは、ベンジル(メタ)アクリレートを構成単位として含む共重合体を主成分とする。

【0019】

該ベンジル(メタ)アクリレートと重合あるいは共重合可能なモノマーとしては、例えば、次に挙げるモノマー、あるいはこれらモノマーを重合あるいは共重合させたものを用いることができる。なお、これらモノマーは(b)成分(後述)として配合することも可能である。このようなモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、エチレン性不飽和カルボン酸、その他の共重合可能なモノマーを好適に用いることができ、具体的にはスチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルフタレート、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロピル(メタ)アクリレート、i-ブロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-エチルヘキ

シル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリトールモノ（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-トリフルオロプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、 α -ブロモ（メタ）アクリル酸、 β -フリル（メタ）アクリル酸、クロトン酸、プロピオール酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等を挙げることができる。中でも、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレートが好適に用いられる。

【0020】

その他の共重合可能なモノマーとしては、例えば上記した（メタ）アクリル酸エステルの例示化合物をフマレートに代えたフマル酸エステル類、マレートに代えたマレイン酸エステル類、クロトネットに代えたクロトン酸エステル類、イタコネットに代えたイタコン酸エステル類、 α -メチルスチレン、 α -ビニルトルエン、 m -ビニルトルエン、 p -ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、 α -メトキシスチレン、 m -メトキシスチレン、 p -メトキシスチレン、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、イソブレン、クロロブレン、3-ブタジエン、ビニル- n -ブチルエーテル等を挙げることができる。

【0021】

(a) 成分中には、ベンジル（メタ）アクリレートと上記モノマーの重合体・共重合体のほかに、セルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシエチルメチルセルロースなどのセルロース誘導体や、さらに、これらセルロース誘導体とエチレン性不飽和カルボン酸や（メタ）アクリレート化合物等との共重合体を用いることができる。配合可能な成分としてさらに、ポリビニルアルコールとブチルアルデヒドとの反応生成物であるポリブチラール樹脂などのポリビニルアルコール類、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 α -メチル- β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 α -メチル- β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 α , α -ジメチル- β -プロピオラクトン、 β , β -ジメチル- β -プロピオラクトンなどのラクトン類が開環重合したポリエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール単独または二種以上のジオール類と、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸などのジカルボン酸類との縮合反応で得られたポリエステル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコールなどのポリエーテル類、ビスフェノールA、ヒドロキノン、ジヒドロキシシクロヘキサン等のジオール類と、ジフェニルカーボネート、ホスゲン、無水コハク酸等のカルボニル化合物との反応生成物であるポリカーボネート類が挙げられる。

【0022】

(a) 成分は、アルカリ現像性の見地からは、カルボキシル基を含有させることが好ましく、例えば、カルボキシル基を有するモノマーとその他のモノマーをラジカル重合させることにより製造することができる。その場合、（メタ）アクリル酸を含有させることが好ましい。

【0023】

(a) 成分は1種または2種以上を用いることができる。（a）成分として、ベンジル（メタ）アクリレートと共重合するモノマーは2種あるいは3種以上のモノマーの共重合体も用いることができるが、本発明では（メタ）アクリル酸/ベンジル（メタ）アクリレ

ート共重合体が最も好ましい態様として挙げられる。(a) 成分として当該共重合体を用いた場合、特にめつき耐性およびドライエッティング耐性を効果的に向上させることができ。 (メタ) アクリル酸とベンジル (メタ) アクリレートの重合比は、好ましくは (メタ) アクリル酸：ベンジル (メタ) アクリレート=5：95～50：50 (重合比) であり、より好ましくは (メタ) アクリル酸：ベンジル (メタ) アクリレート=10：90～30：70 (重合比) である。共重合の態様は、ランダム共重合、ブロック共重合等、特に限定されるものでない。

【0024】

なお本発明効果を損なわない範囲において、(a) 成分として、従来より感光性樹脂組成物のバインダーポリマーとして用いられている種々の高分子樹脂化合物 (例えば、(メタ) アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂、フェノールノボラック系樹脂、クレゾールノボラック系樹脂、等) を添加してもよい。

【0025】

(a) 成分の質量平均分子量は、機械的強度、アルカリ現像性等の点から、2万～30万程度のものが好ましく、特には4万～20万のものが好ましい。また現像性、耐薬品性等の点から、酸価30～300mg/KOHが好ましく、より好ましくは100～200mg/KOHである。酸価が30mg/KOH未満になると現像不良をおこすことがある。また、300mg/KOHを超えると、柔軟性がなくなったり耐水性に劣るなどして好ましくない。

【0026】

(a) 成分の配合量 (固形分量) は、当該 (a) 成分と後述の (b) 成分との合計量100質量部に対して、40～80質量部が好ましい。(a) 成分が少なすぎると光硬化パターンが脆くなりやすい傾向がみられ、塗膜性に劣り、一方、多すぎると感度の低下等がみられる。

【0027】

(b) 成分としての光重合性化合物は、例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ビスフェノール骨格を有する化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させ得られる化合物、ウレタンモノマー、ノニルフェニルジオキシレン (メタ) アクリレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β - (メタ) アクリロイルオキシエチル-0-フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β - (メタ) アクリロイルオキシエチル-0-フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β - (メタ) アクリロイルオキシエチル-0-フタレート、(メタ) アクリル酸アルキルエステル等が用いられる。さらに、上記 (a) 成分中に配合し得るとして例示したモノマーも用いることができる。

【0028】

上記 α 、 β -不飽和カルボン酸としては、例えば、(メタ) アクリル酸が好適例として挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0029】

上記多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート (エチレン基数2～14)、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート (プロピレン基数2～14)、ポリエチレンポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート (エチレン基数2～14) (プロピレン基数2～14)、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジエトキシトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンベンタエトキシトリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチ

ロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトルトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトルテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトルペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトルペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサ（メタ）アクリレート、およびそれらの低級アルコキシ化物（エトキシ化物やメトキシ化物など）が挙げられる。中でもエトキシ化ポリプロピレングリコールジアクリレートが好適例として挙げられ、これは「M775」（東亜合成（株）製）として商業的に入手可能である。

【0030】

上記ビスフェノール骨格を有する化合物としては、例えばビスフェノールA型化合物、ビスフェノールF型化合物、ビスフェノールS型化合物が挙げられる。本発明ではビスフェノールA型化合物の中の2, 2-ビス[4-|(メタ)アクリロキシポリエトキシ|フェニル]プロパン（エトキシ基数2～14）が好ましいものとして挙げられる。具体的には、例えば、2, 2-ビス[4-|(メタ)アクリロキシジエトキシ|フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-|(メタ)アクリロキシトリエトキシ|フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-|(メタ)アクリロキシペンタエトキシ|フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-|(メタ)アクリロキシデカエトキシ|フェニル]プロパンなどが挙げられるが、これら例示に限定されるものではない。2, 2-ビス[4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパンは「BPE-200」として、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル]プロパンは「BPE-500」として（以上、いずれも新中村化学工業（株）製）として、商業的に入手可能である。

【0031】

上記グリシジル基含有化合物としては、例えば、トリグリセロールジ（メタ）アクリレート等が挙げられるが、この例示に限定されるものではない。トリグリセロールジアクリレートは「80MFA」（共栄社化学（株）製）として商業的に入手可能である。

【0032】

上記ウレタンモノマーとしては、例えば、 β 位にOH基を有する（メタ）アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等との付加反応物、トリス[（メタ）アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート]ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ（メタ）アクリレート、EO, PO変性ウレタンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0033】

上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。

【0034】

本発明では、（b）成分として、特に、ビスフェノール骨格を有する化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、および多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物またはその低級アルコキシ化物の中から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。（b）成分としてこれらを用いることにより感度を効果的に向上させることができる。

【0035】

（b）成分の配合量（固形分量）は、前記（a）成分と当該（b）成分との合計量100質量部に対して、20～60質量部が好ましい。（b）成分が少なすぎると感度の低下等がみられ、一方、多すぎると塗膜性に劣る。（b）成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0036】

（c）成分として、本発明ではヘキサアリールビスイミダゾール系化合物を主成分とする光重合開始剤を用いる。これにより特に、密着性、解像性に優れた効果を奏することができる。ヘキサアリールビスイミダゾール系化合物は、イミダゾール環の3個の炭素原子

に結合する水素原子がすべてアリール基（置換・非置換を含む）に置換したイミダゾールの2量体化合物を意味する。具体的には、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2,4,5-トリアリールイミダゾール2量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール2量体などが挙げられる。中でも2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体が好ましく用いられる。

【0037】

なお本発明効果を損なわない範囲において、(c)成分として、従来より感光性樹脂組成物の光重合開始剤として用いられている種々の化合物を任意に添加してもよい。このような化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1,2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1等の芳香族ケトン；2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナンタラキノン、2-メチル1,4-ナフトキノン、2,3-ジメチルアントラキノン等のキノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物；ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体；N-フェニルグリシン、クマリン系化合物等が挙げられる。

【0038】

(c)成分の配合量（固形分量）は、前記(a)成分および(b)成分の合計量100質量部に対して、0.001~60質量部が好ましい。(c)成分が少なすぎると感度が不十分となり、一方、多すぎると露光の際に組成物の表面での吸収が増大して内部の光硬化工が不十分となる傾向がある。(c)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0039】

本発明では上記(a)~(c)成分を用いることにより、めつき耐性およびドライエッティング耐性に特に優れ、解像性、密着性にも優れる感光性樹脂組成物を得ることができた。この(a)~(c)成分に加え、さらに(d)成分として光発色剤を配合してもよく、感度の向上、より一層の解像性の向上を図ることができる。

【0040】

(d)成分としてはトリフェニルメタン系光発色剤が好ましい。具体的にはトリス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メタン（一般名「ロイコクリスタルバイオレット」）が挙げられるが、この例示に限定されるものでない。

【0041】

なお本発明効果を損なわない範囲において、(d)成分として、従来より感光性樹脂組成物の光発色剤として用いられている種々の化合物（例えば、トリプロモメチルフェニルスルホン等）を任意に添加してもよい。

【0042】

(d)成分を配合する場合、その配合量（固形分量）は前記(a)成分および(b)成分の合計量100質量部に対して、0.01~5質量部、特には0.05~2質量部とするのが好ましい。(d)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0043】

本発明に係る感光性樹脂組成物には、さらに、必要に応じて、染料（例えば、マラカイトグリーン等）、熱発色防止剤、可塑剤（例えば、p-トルエンスルホニアミド等）、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤（例えば、ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾイミダゾール等）、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤等を適宜、配合することができる。

【0044】

感光性樹脂組成物は、粘度調整などの目的で、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶剤に溶解して固形分30～60質量%程度の溶液として用いることができる。

【0045】

本発明に係る感光性樹脂組成物は感光性ドライフィルムに好適に用いられる。すなわち、まず支持フィルム上に、感光性樹脂組成物を塗布、乾燥して感光性樹脂層を形成する。次いでこの感光性樹脂組成物層上に保護フィルムをラミネートすることにより、感光性ドライフィルムが得られる。

【0046】

支持フィルムは、感光性樹脂層を支持するものであり、適度な可撓性を有するものであれば特に限定されるものではないが、表面粗度（Ra）が10nm以下であり、表面抵抗率が $10^{12}\Omega$ 以下であるものが好ましい。表面粗度（Ra）が10nmを超えるとホトレジストパターンの側壁にギザ（ホトレジストパターン側面、垂直方向に立筋状の荒れ）がみられることがあり、また、表面抵抗率が $10^{12}\Omega$ を超えると帯電によって微小物の吸着がみられることがあり、工程上好ましくない。この場合の表面粗度（Ra）はJIS B 0601に、表面抵抗率はJIS K 6911に、それぞれ規定される値である。

【0047】

支持フィルムとして、具体的には、例えば15～125μm厚程度のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムが好ましく用いられるが、この他に、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂フィルムも好ましく用いられる。

【0048】

保護フィルムは、未使用時に感光性樹脂層の表面を安定して保護しておくためのものであり、使用時に剥ぎ取られ除去される。したがって、未使用時には剥がれ難く、使用に際しては容易に剥がすことのできる適度な離型性を有する必要がある。このような条件を満たす材料としては、シリコーンをコーティングまたは焼き付けした厚さ15～125μm程度のPETフィルム、PPフィルム、PEフィルム等が好適に用いられる。

【0049】

感光性樹脂組層は、本発明感光性樹脂組成物の各成分を溶剤に溶解した溶液を、ア pri ケーター、バーコーター、ロールコーティング、カーテンフローコーター等により、好ましくは乾燥膜厚5～30μm程度、より好ましくは10～25μm程度となるように支持フィルム上に塗布することにより得られる。感光性樹脂層の厚みが少なすぎると追従性が低下し、欠け、断線が発生する傾向があり、一方厚すぎると解像度が悪化するおそれがある。

【0050】

本発明の感光性ドライフィルムの使用方法としては、例えば以下の例が挙げられる。ただしこれに限定されるものではない。

【0051】

本発明の感光性ドライフィルムから、まず保護フィルムを剥がし、露出した感光性樹脂層側を被処理体（基板）にあって、基板上に感光性ドライフィルムを被着させる。被着に際しては、通常、基板をあらかじめ加熱しておき、この上に感光性ドライフィルムを置いて押圧する、いわゆる熱圧着方式等が挙げられる。本発明感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂層を形成したことにより、被処理体（基板）への密着性に極めて優れる。

【0052】

次いで、支持フィルムが積層された感光性樹脂層に、マスクを介して露光、あるいは直接描画露光することにより、感光性樹脂層を選択的に露光させる。

【0053】

上記露光後、支持フィルムを剥がし、現像を行って感光性樹脂層の未露光部を選択的に除去し、露光部の感光性樹脂層が残留したパターンを形成する。現像液としては、アルカリ現像液、すなわちリチウム、ナトリウム、カリウム等アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩；ベンジルアミン、ブチルアミン等の第1級アミン；ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミン等の第2級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン；モルホリン、ピペラジン、ピリジン等の環状アミン；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のポリアミン；テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類；トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ジエチルメチルスルホニウムヒドロキシド、ジメチルベンジルスルホニウムヒドロキシド等のスルホニウムヒドロキシド類からなる水溶液；その他、コリン、ケイ酸塩含有緩衝液等の汎用のアルカリ現像液や有機溶剤、すなわちアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を用いることができる。

【0054】

本発明感光性樹脂組成物を用いたことにより、解像性が極めて優れ、極微細なパターンでもマスクパターンに忠実なホトレジストパターンを形成することができる。

【0055】

次いで、パターン化された残留感光性樹脂層（ホトレジストパターン）をマスクとして、基板をウェットエッティング、ドライエッティング、あるいはホトレジストパターン非形成部にめっき処理すること等により、金属配線パターンを形成する。これらは常法により行うことができる。例えばドライエッティングでは、 CF_4 、 CHF_4 、 He 等のエッティングガス雰囲気下で行うが、これに限定されるものではない。まためっきは電解めっき、非電解めっきのいずれの方法も用いられ得る。

【0056】

本発明感光性樹脂組成物は、めっき耐性、ドライエッティング耐性に特に優れる。

【0057】

この後、ホトレジストパターンは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、あるいは有機アミン類等のpH 12～14程度の水溶液により剥離除去される。

【実施例】

【0058】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0059】

〔感光性樹脂組成物の調製〕

下記表1に示す組成の感光性樹脂組成物の溶液を調製した。表1中、各成分の配合量は質量部で示す。なお表1中、バインダーポリマーの配合量は固形分量である。

【0060】

【表1】

	配合成分 注)	実施例							比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
バインダー ポリマー	(a-1)	100	100	100	90	150	100	100	-	-	-	-	-
	(a-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100
光重合性 化合物	(b-1) [BPE-500]	80	-	-	-	80	80	-	-	80	-	-	80
	(b-2) [BPE-500+80MFA]	-	70+10	40+40	-	-	-	-	40+40	-	40+40	-	-
光重合 開始剤	(b-3) [M775]	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-	80	-
	(b-4) [BPE-200]	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-
光発色剤	(c-1)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-
	(c-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
その他成分	(c-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8
	(d-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
マラカイトグリーン(染料)	マラカイトグリーン(染料)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	メチルエチルケトン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
帯電性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○
露光量(mJ / cm ²)(感度)	80	70	120	40	70	120	80	120	80	120	40	80	80
密着性(μm)	15	15	20	20	15	15	20	20	15	20	25	20	30
解像性(μm)	15	15	15	15	20	15	15	15	15	20	20	20	50
ホトレジスト側壁のギザ めつき耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○
ドライエッキング耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×	×

注):

(a-1): ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(重合比80/20、質量平均分子量60,000、40%メチルエチルケトン溶液)
 (a-2): メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(重合比80/20、質量平均分子量60,000、40%メチルエチルケトン溶液)

(b-1): 2,2-ビス(4-(メタクリロキシベンタエトキシ)フェニル)プロパン([BPE-500])
 (b-2): 2,2-ビス(4-(メタクリロキシベンタエトキシ)フェニル)プロパン + トリグリセロールジアクリレート([BPE-500]+[80MFA])

(b-3): エトキシ化ポリブレンジリコール(分子量700)ジメタクリレート([M775])
 (b-4): 2,2-ビス(4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン([BPE-200])

(c-1): 2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルミダゾール2量体

(c-2): ジエチルチオキサン

(c-3): 2-メチル-1-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-2-(4-モルホリノ)-1-プロパン

(d-1): トリス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-2-(4-モルホリノ)-1-プロパン
 (d-2): ジエチルチオキサン

【0061】

(実施例1～7、比較例1～4)

上記表1の実施例1～7、比較例1～4の各欄に示す感光性樹脂組成物の溶液を、16

μm 厚PETフィルム「R340G16」（三菱ポリエスチルフィルム（株）製、表面粗度（Ra）4nm、表面抵抗率 $8.1 \times 10^{10}\Omega$ ）上に均一に塗布し、75℃の熱風対流乾燥機で約5分間乾燥した後、保護フィルムとして「E200」（王子製紙（株）製、20 μm 厚PPフィルム）をそれぞれラミネートし、感光性ドライフィルムを得た。なお、感光性樹脂層の乾燥後の膜厚は25 μm であった。

【0062】

（実施例8）

上記表1の実施例8の欄に示す感光性樹脂組成物の溶液を、16 μm 厚PETフィルム「R209」（三菱ポリエスチルフィルム（株）製、表面粗度（Ra）25nm、表面抵抗率 $2.0 \times 10^{15}\Omega$ ）上に均一に塗布し、75℃の熱風対流乾燥機で約5分間乾燥した後、保護フィルムとして「E200」（王子製紙（株）製、20 μm 厚PPフィルム）をそれぞれラミネートし、感光性ドライフィルムを得た。なお、感光性樹脂層の乾燥後の膜厚は25 μm であった。

【0063】

〔帯電性〕

感光性ドライフィルム製造後、支持フィルム表面を目視および顕微鏡観察し、下記評価基準により評価した。結果を表1に示す。

（評価）

○：吸着物がみられなかった

△：帯電による吸着物がみられたが、ホトレジストパターン形成には支障がなかった

【0064】

〔感度（露光量）、解像性、密着性〕

1. 6mm厚の両面胴張積層板を2質量%硫酸水溶液に1分間（25℃）浸漬し、その後水洗、乾燥し、得られた基板上に、上記各感光性ドライフィルムの保護フィルムを除去しながら、ロール温度105℃、ロールシリンダー圧力0.29MPa、速度2m/minでラミネートした。

【0065】

次いで、このようにして得られた基板にステップ・タブレット（Stouffer 21）およびライン／スペース5～50 μm のテストパターンを真空密着させ、3.5kW超高压水銀灯（伯東（株）製）にて露光後、支持フィルムを除去し、1.0質量%炭酸ソーダにて24秒間スプレー現像し、ホトレジストパターンを形成した。

【0066】

現像後のステップ・タブレット（「ストファー・ステップ・タブレット」；ストファー社製）で5段を得る露光量（ mJ/cm^2 ）を測定し、これにより感光性樹脂層の感度を判定した。結果を表1に示す。なお、良好な露光量は状況により異なるが概ね1000 mJ/cm^2 以下であれば良好である。

また、密着性、解像性、ホトレジストパターン側壁のギザ、めっき耐性については、顕微鏡により上方から基板を観察して評価した。

【0067】

〔密着性評価〕

ホトレジストパターン形成後、残ったライン（ホトレジストパターン幅）の最小線幅（ μm ）を測定した。結果を表1に示す。

【0068】

〔解像性評価〕

ホトレジストパターン形成後、解像されたスペース（隣合うホトレジストパターン間の間隔）の最小幅（ μm ）を測定した。結果を表1に示す。

【0069】

〔ホトレジストパターン側壁のギザ〕

ホトレジストパターン形成後、該パターン側面を観察し、ギザ（ホトレジストパターン膜側面、垂直方向に立筋状の荒れ）の有無により評価した。結果を表1に示す。

(評価)

- ： ギザがみられなかった
- △： ギザが若干みられたが、ホトレジストパターン形状に支障がなかった
- ×： ギザがみられ、ホトレジストパターンが十分に再現されていなかった

【0070】

[めっき耐性]

上記評価にて用いたホトレジストパターンを、酸性クリーナにて処理を行い、流水水洗を1分間行い、次いで100g/L過硫酸ナトリウム水溶液中に2分間浸漬した。さらに流水水洗を1分間行った後、10%硫酸水溶液浴に1分間浸漬し、その後銅めっき浴〔硫酸銅・五水和物60g/L、硫酸180g/L、カパラシッドGS（アトテック社製）20mL/L、塩酸100mg/L、ホウ酸45g/L、光沢剤30mL/L〕に入れてめっき後、水洗し、10%硫酸で浸漬後、水洗した。さらに、ニッケルめっきを50℃、3A/dm²で10分間行った後、水洗し、10%硫酸で浸漬後、水洗した。

【0071】

引き続き金めっき（「オートロネクスCI」；日本エレクトロプレーディング・エンジニアーズ社製）を30℃、2A/dm²で6分間行った。金めっき終了後水洗を行い、乾燥した。

【0072】

その後、ホトレジストパターンを苛性ソーダ3%水溶液（50℃）にて剥離を行い、剥離後の基板を上方から光学顕微鏡で観察し、50μmのめっきパターンを見て金めっきのもぐりの有無により評価した。結果を表1に示す。

(評価)

- ： めっきのもぐりがみられなかった
- △： めっきのもぐりがみられたが、もぐりは5μm未満であった
- ×： めっきのもぐりが5μm以上みられた

【0073】

[ドライエッチング耐性]

上記各感光性ドライフィルムを保護フィルムを除去しながら、酸化処理済シリコーンウエハー上にラミネートした。支持フィルムを除去後、ホトレジスト被膜に対して、ドライエッチング装置TCE3612（東京応化工業（株）製）を用い、エッチングガスをCF₄：CHF₄：He = 40：40：160とし、圧力300mTorr、出力500W、25℃の条件でドライエッチングを行って、エッチング速度を測定し、比較例3の組成からなるホトレジスト被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。エッチング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

(評価)

- ： 相対値が0.9以下である
- ×： 相対値が0.9を上回る

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明の感光性樹脂組成物を用いた感光性ドライフィルムは、特にめっき耐性およびドライエッチング耐性に優れるとともに、解像性、密着性等にも優れるので、微細化の進む今日のプリント基板やプラスチックパッケージ等の半導体素子の製造に好適に適用される。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】感光性ドライフィルムの構成を模式的に示す図である。

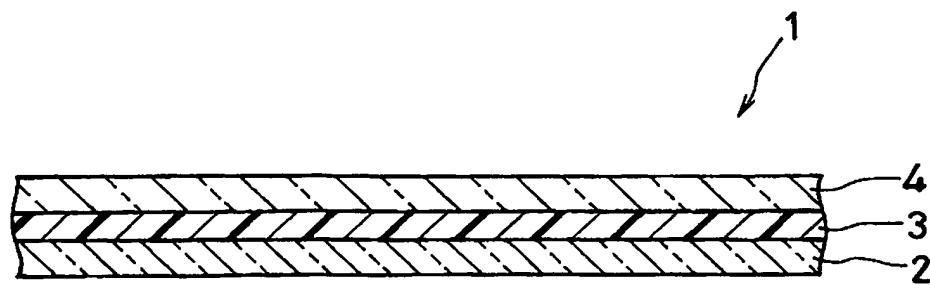
【符号の説明】

【0076】

- 1 感光性ドライフィルム
- 2 支持フィルム

3 感光性樹脂層
4 保護フィルム

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 長期保存性に優れるとともに、特にめつき耐性およびドライエッティング耐性に優れるとともに、解像性、密着性の向上を図った感光性樹脂組成物、およびこれを用いた感光性ドライフィルムを提供する。

【解決手段】 (a) ベンジル(メタ)アクリレートを構成単位として含む共重合体を主成分として含むバインダーポリマーと、(b) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、(c) ヘキサアリールビスイミダゾール系化合物を主成分とする光重合開始剤とを含有し、さらには所望により(d) 光発色剤を含有する感光性樹脂組成物、およびこれを用いた感光性ドライフィルム。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-355032
受付番号	50301712214
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年10月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年10月15日
-------	-------------

特願 2003-355032

出願人履歴情報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
東京応化工業株式会社